






Plastic-bound gas diffusion electrode containing a manganese oxide catalyst and process for preparing same

Patent number: DE3722019
Publication date: 1989-01-12
Inventor: SAUER HANS (DE); WINSEL AUGUST PROF DIPL
PHYS D (DE)
Applicant: VARTA BATTERIE (DE)
Classification:
- **international:** H01M4/86; H01M12/06; C25B11/16; C25B1/34
- **european:** C25B11/04D4D, H01M4/88, H01M4/90C
Application number: DE19873722019 19870703
Priority number(s): DE19873722019 19870703

Also published as:

 EP0297377 (A2)
 US4892637 (A1)
 JP1028393 (A)
 EP0297377 (A3)
 EP0297377 (B1)

Abstract not available for DE3722019

Abstract of correspondent: **US4892637**

A process which comprises thermally decomposing in an electrically heated vibrating helical conveyor, manganese carbonate ($\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) into a manganese oxide (predominantly of $\text{Mn}_2\text{O}_3 \times \text{Mn}_5\text{O}_8$) catalyst at about 500 DEG C., and processing this catalyst into a highly active electrode paste by dry intensive mixing with a carbon-containing conductive material (carbon black, graphite or activated carbon) and PTFE as the binder. The resulting electrode paste can be rolled into a supporting net made from Ni or Ag. Also a two-step mixing process in which the catalyst powder is first premixed with small amounts of a conductive agent and a binder, compacted and granulated, and then combined with the larger residual amount of the intended amounts of conductive agent and binder in a second mixing step. The finished gas diffusion electrode has a biporous structure consisting of hydrophilic and hydrophobic pore canals, which is highly favorable for the transport processes and the electrochemical reaction. The electrode is useful in fuel cells, alkali chloride electrolyzers and air cells.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3722019 A1

⑳ Aktenzeichen: P 37 22 019.5
㉔ Anmeldetag: 3. 7. 87
㉕ Offenlegungstag: 12. 1. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
H01M 4/86
H 01 M 12/06
C 25 B 11/16
C 25 B 1/34
// (C08J 3/20,
C08L 27:18,
C08K 3:22,3:04)

DE 3722019 A1

⑦1 Anmelder:

Varta Batterie AG, 3000 Hannover, DE

⑦2 Erfinder:

Sauer, Hans, 6270 Idstein, DE; Winsel, August, Prof.
Dipl.-Phys. Dr., 6233 Kelkheim, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Gasdiffusionselektrode, die einen Manganoxiddkatalysator der überwiegenden Zusammensetzung $\text{MnO}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Mn}_2\text{O}_3$ enthält

In einem elektrisch beheizten Vibrationswendelförderer wird Mangankarbonat ($\text{MnCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) zu dem o. a. Manganoxiddkatalysator bei ca. 500° C thermisch zersetzt und dieser dann durch trockenes, intensives Vermischen mit kohlenstoffhaltigem Leitmittel (Ruß, Graphit, Aktivkohle) und PTFE als Bindemittel zu einer hochaktiven Elektrodenmasse aufbereitet, die in ein Trägernetz aus Ni oder Ag eingewalzt werden kann. Besonders günstig ist ein zweistufiger Mischprozeß, bei dem das Katalysatorpulver mit zunächst nur wenig Leit- und Bindemittel vorgemischt, kompaktiert und granuliert wird. In einer zweiten Mischstufe wird das Granulat mit dem größeren Rest der vorgesehenen Leit- und Bindemittelmenge vereinigt. Die fertige Gasdiffusionselektrode besitzt eine für die Transportvorgänge und den elektrochemischen Umsatz sehr förderliche biporöse Struktur aus hydrophilen und hydrophoben Porenkanälen. Sie ist in Brennstoffzellen, Chloralkalielektrolysezellen und Luftsauerstoffelementen einsetzbar.

DE 3722019 A1

6 A 35412-Lit.-alt

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Gasdiffusionselektrode, insbesondere für Brennstoffzellen, Chloralkali-Elektrolysezellen und Luftsauerstoffelemente, die einen Manganoxidkatalysator der überwiegenden Zusammensetzung $Mn_2O_3 \cdot x Mn_5O_8$ enthält, dadurch gekennzeichnet, daß Mangankarbonat, $MnCO_3$, im Luftstrom bei Temperaturen zwischen 450 und 550°C thermisch zersetzt wird, daß das als Zersetzungsprodukt erhaltene Manganoxidkatalysator-Pulver mit Polytetrafluoräthylenpulver (PTFE) unter Zusatz von Ruß und/oder Graphit und/oder Aktivkohle intensiv gemischt wird und die Mischung zu einer Folie ausgewalzt und diese in ein Metallnetz eingewalzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zersetzungstemperatur 510 bis 530°C mit einer Verweilzeit zwischen 30 Min. und 2 h beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Zersetzung des Mangankarbonats in einem Vibrations-Wendelförderer durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Mangankarbonatpulver feingemahlenes Kaliumhydroxidpulver oder Kaliumpermanganatpulver zugesetzt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die intensive Vermischung des Manganoxidkatalysator-Pulvers mit dem Leitmittel und PTFE in zwei Stufen erfolgt, wobei in der ersten Mischstufe jeweils nur kleinere Teilmengen der insgesamt vorgesehenen Mengen an Leitmittel und PTFE dem Katalysator zugesetzt werden und in der zweiten Mischstufe die größeren Restmengen eingesetzt werden, und daß die Erstmischung vor Ergänzung mit den Restmengen verdichtet und granuliert wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die größeren Restmengen an Leitmittel und PTFE gesondert intensiv gemischt und durch einen nur kurzen Mischvorgang in die granulierten Erstmischung eingebracht werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die fertige Elektrodenmischung aus 15 bis 65 Gew.-% Manganoxidkatalysator, 15–35% PTFE und zum Rest aus kohlenstoffhaltigem Leitmittel besteht.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer kunststoffgebundenen Gasdiffusionselektrode, insbesondere für Brennstoffzellen, Chloralkali-Elektrolysezellen und Luftsauerstoffelemente, die einen Manganoxidkatalysator der überwiegenden Zusammensetzung $Mn_2O_3 \cdot x Mn_5O_8$ enthält.

Gaselektroden sind vielfach bewährte Mittel für die Durchführung elektrochemischer Reaktionen, die im Kontakt mit einer elektrisch leitenden Oberfläche und in Gegenwart eines Elektrolyten unter Aufzehrung oder Entwicklung eines Gases ablaufen. Ihre geeignete Form ist daher die eines hochporösen Körpers, beispielsweise aus Nickel, dessen Porenwände mit einem feinverteilten Katalysator aus einem Edelmetall besetzt sind. Eine solche Katalysatorelektrode kann, indem sie einem Gas

freien Zutritt zum Elektrolyten und ungehinderte Entfernung von demselben gestattet, nicht nur für Elektrolyseprozesse mit Erfolg verwendet werden, sondern arbeitet ebenso erfolgreich als Elektrode in Brennstoffzellen des Knallgastyps oder als Sauerstoff-Depolarisatorelektrode in galvanischen Metall-Luft-Elementen. Ein besonders interessantes technisches Einsatzgebiet für diese Sauerstoffelektroden ist auch die Chloralkalielektrolyse.

Mit Rücksicht auf den hohen Preis der Edelmetallkatalysatoren z. B. aus Platin, Palladium, Silber oder Gold hat man diese in der Vergangenheit bereits durch verschiedene Manganoxide, die ebenfalls sehr gute elektrokatalytische Eigenschaften besitzen, zu ersetzen versucht. Von diesen ist nicht nur das Dioxid, MnO_2 , in seinen verschiedenen Kristallarten α -, β - und γ - MnO_2 wirksam, von denen die γ -Form am stärksten fehlgeordnet und daher besonders aktiv ist, sondern noch mehr Bedeutung wird einigen niederen Oxiden, etwa dem Mn_3O_4 (Hausmannit) oder dem Mn_2O_3 , weil sie stabiler sind, zugemessen.

Die US-PS 42 69 691 offenbart ein Herstellungsverfahren für Elektroden mit Manganoxidkatalysatoren, bei dem poröse Nickel-Sinterplatten mit Lösungen von Mangansalzen wie Mangannitrat, Mangancarbonat oder dem Mangansalz einer Fettsäure getränkt, dann getrocknet und bis auf ca. 700°C erhitzt werden, bei welcher Temperatur die in den Poren vorhandenen Salzurückstände vollständige pyrolytische Zersetzung zu niederen Manganoxiden erleiden.

Eine weit weniger aufwendige poröse Lufterlektrode, weil sie auf den Gerüstkörper aus gesintertem Nickelpulver verzichtet, wird gemäß US-PS 45 95 643 aus γ - $MnOOH$ hergestellt, indem man dieses auf Temperaturen zwischen 300 und 400°C erhitzt, die dabei entstandenen Manganoxide unter Zusatz von Aktivkohle und Ruß mit einer PTFE-Dispersion anteigt, knetet und das Knetprodukt in ein Metallnetz einpreßt. Die in dieser bekannten kunststoffgebundenen Elektrode enthaltenen Manganoxidkatalysatoren, die eine besonders gute Aktivität besitzen, stellen im wesentlichen ein Gemisch aus Mn_5O_8 und Mn_2O_3 , letzteres in der stabilen kubisch kristallisierenden α -Modifikation, dar, wobei die Bruttozusammensetzung des Katalysators etwa einem Manganoxid der Formel MnO_x mit $1,45 < x < 1,60$ entspricht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine ähnliche Sauerstoffelektrode und ggfls. mit dem nämlichen Manganoxidkatalysator auf rationellere und in der Fertigung besser reproduzierbare Weise verfügbar zu machen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 angegebenen Mitteln gelöst.

Dabei hat sich zunächst das als Handelsprodukt leicht zugängliche Mangancarbonat, beispielsweise in der Merck-Qualität "Mangan(II)-carbonathydrat, reinst", als ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial erwiesen. Wird nämlich Mangancarbonat bei Luftzutritt auf Temperaturen zwischen 450 und 550°C, vorzugsweise 510 und 530°C mit einer Verweildauer von $\frac{1}{2}$ bis 2 h in dem nämlichen Temperaturbereich erhitzt, so entsteht ausweislich seines Röntgendiffraktogramms im wesentlichen das aus der US-PS 45 95 643 bereits bekannte Katalysatormaterial, welches als ein Gemisch aus Mn_2O_3 und Mn_5O_8 mit etwas schwankenden Anteilen der beiden Komponenten, daher als $Mn_2O_3 \cdot x Mn_5O_8$, identifiziert werden kann und ggfls. geringe Mengen MnO_2 enthält, die sich erst oberhalb 500°C restlos zersetzen.

Indem man das Produkt dieses thermischen Abbaus des Mangankarbonats zusammen mit Kohlepulver (Ruß und/oder Graphit) als Leitmaterial bzw. Träger und Polytetrafluoräthylen (PTFE) als Binder dann einem intensiven Mischprozeß in einer Messermühle, wie sie z. B. in der DE-PS 29 41 774 beschrieben wird, unterwirft, die Trockenmischung dann zu einer Folie auswalzt und diese in ein Metallnetz aus Silber, Nickel oder versilbertem Nickel einwalzt, erhält man eine erfindungsgemäß hergestellte Elektrode. Als Reaktionsgefäß, in dem die Zersetzungsreaktion des Mangankarbonats besonders günstig, weil im kontinuierlichen Durchlauf und unter genauer Temperaturkontrolle, durchgeführt werden kann, hat sich ein in der DE-PS 24 03 998 beschriebener, gasdicht ummantelter und beheizbarer Vibrationswendelförderer erwiesen. Bei diesem Reaktor wird das mit einer Förderschnecke eindosierte Mangankarbonat auf einer elektrisch beheizten, vibrierenden Wendel in dünner Schicht von oben nach unten befördert, während Luft oder O₂ der Pulverschicht entgegenströmt, sich dabei mit dem entstehenden Manganoxid ins Gleichgewicht setzt und das von der Kalzination des Karbonats herrührende CO₂ zusammen mit unbeteiligtem N₂ aus dem oberen Teil des Reaktors austrägt.

Die häufigste Korngröße (Korndurchmesser) des Ausgangsmaterials, MnCO₃ · H₂O, liegt bei 24 µ. Bei der Reaktion entsteht eine Kornverteilung, in der ein breites Maximum zwischen 10 und 50 µm Korndurchmesser auftritt, bei dem jedoch die kleinen Korndurchmesser zu Lasten der größeren vermehrt werden. Bei 530°C z. B. ist die Kornverteilung nicht sehr stark von der Verweilzeit abhängig, der 50%-Punkt liegt bei ca. 15 µm Durchmesser. Die Analyse des Katalysatormaterials zeigt, daß schon bei 460°C das Karbonat restlos zersetzt ist und daß im wesentlichen ein Gemisch aus Mn₂O₃ und Mn₂O₄, vorwiegend dem erstgenannten, vorliegt. Man erhält diese Information sowohl aus dem Debye-Scherrer-Diagramm als auch aus der Differentialthermoanalyse (DTA).

Dieses Material, das aus dem Wendelförderer-Reaktor kontinuierlich ausgetragen wird, kann man auch im Wirbelschicht-Reaktor oder aber in Drehrohröfen erzeugen. Es besitzt einen sehr hohen Ohmschen Widerstand von 100 k cm, wenn es als Pulverpreßling gemessen wird. Setzt man dem Mangankarbonatpulver feingemahlenes KOH-Hydratpulver oder Kaliumpermanganatpulver zu, so entsteht bei der geschilderten thermischen Behandlung ein Katalysatormaterial mit stark verbesserter Leitfähigkeit, z. B. 10 Ωcm. Dies ermöglicht die Herstellung von Elektroden aus einem hochprozentigen Katalysatormaterial.

Erfindungsgemäß wird jedoch die mangelnde Eigenleitfähigkeit des Katalysators durch einen Zusatz von Kohlenstoffpulver, bestehend aus Ruß, Graphit, Aktivkohle oder Mischungen aus denselben, kompensiert.

In einer besonders vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt nunmehr die Aufbereitung des Manganoxiddkatalysators zu einer verarbeitungsfähigen aktiven Elektrodenmasse in zwei Stufen, derart, daß zuerst je ein kleinerer Teil der insgesamt vorgesehenen Leitmittelmengen sowie des PTFE in dem schnellaufenden Mischwerk mit dem Katalysatorpulver vermischt werden und daß diese Erstmischung dann mit den zurückgestellten größeren Restmengen erneut vermischt wird, nachdem sie zuvor noch verdichtet und zu einem Granulat vermahlen worden ist. Besonders zweckmäßig werden die besagten Restmengen an Koh-

lepulver und PTFE in einem gesonderten Mischgang vorgemischt und in der zweiten Mischstufe nur während eines relativ kurzen Mischvorganges von ca. 1 Min. Dauer in der Messermühle mit der katalysatorhaltigen Erstmischung vereinigt. Auf diese Weise bleibt deren Granulatstruktur, die aus weiter unten erläuterten Gründen besonders günstig ist, weitgehend erhalten.

Die fertige Elektrodenmischung sollte erfindungsgemäß so zusammengesetzt sein, daß sie zwischen 15 und 65 Gew.-% Manganoxiddkatalysator, 15 bis 35 Gew.-% PTFE und als Rest (bis 100 Gew.-%) kohlenstoffhaltiges Leitmittel enthält.

Anstelle des PTFE-Pulvers kann auch ein hydrophiles Bindematerial wie z. B. Polyvinylalkohol verwendet werden.

Durch Auswalzen dieser Elektrodenmischung zu einer Folie von ca. 0,25 mm Dicke und Einwalzen derselben in ein Nickelnetz, versilbertes Nickelnetz oder auch in ein Edelmetallnetz von beispielsweise 0,5 mm Maschenweite und 0,14 mm Drahtstärke entsteht die fertige Elektrode. Diese kann auch mit Überdruck als O₂-oder Lufterlektrode in Brennstoffzellen oder Zink/Luft-Zellen betrieben werden. Will man drucklos arbeiten, so empfiehlt sich die gasseitige Aufbringung einer porösen PTFE-Folie in an sich bekannter Weise durch Zusammenwalzen in mit Benzin oder Isopropylalkohol oder einem Chlorfluorkohlenstoff (z. B. "Frigen" der Fa. Hoechst AG) durchtränkten Zustand. Elektroden, die auf diese Weise hergestellt sind, zeigen hervorragende kathodische Belastungspotentiale.

Charakteristisch für die erfindungsgemäß erhaltene Elektrodenstruktur ist, daß die ursprünglichen Katalysatorkörner mit dem Leitmaterial in den Granulatkörnern zusammenhängende hydrophile Poren ausbilden, die sich von Granulat Korn zu Granulat Korn über die gesamte Elektrode erstrecken. Zwischen den von PTFE-Fäden umspinnenden Granulatkörnern bilden sich hydrophobe Gasporen besonders in den Zwickeln aus, die zusammenhängend die Elektrode in ihrer ganzen Tiefe mit Gas versorgen. Die beiden sich durchdringenden, zusammenhängenden Porensysteme, von denen das eine hydrophil ist und den Elektrolyten enthält, während das andere hydrophob ist und die Gasphase aufnimmt, vermitteln in ihrem Grenzbereich die Transportprozesse und die elektrochemische Reaktion zwischen Gasmolekülen, Elektronen und Ionen.

Diese biporöse Struktur ist die Voraussetzung für den vorteilhaften Einsatz der Sauerstoffelektrode auch in Chloralkali-Elektrolysezellen mit Spülung der elektrolytführenden Poren nach dem aus der DE-PS 11 64 525 bekannten Eloflux-Prinzip.

Abschließend werden zwei Rezepturen für die Herstellung von jeweils 100 g walzfertiger Elektrodenmischung angegeben.

Beispiel 1

Mischung 1:	Mischung 2:
30 g Manganoxiddkatalysator	35 g Aktivkohle
7 g Ruß	3 g Graphit
2 g PTFE	23 g PTFE

Die Bestandteile der Mischung 1 werden in einem schnellaufenden Mischwerk 5 Min. lang intensiv gemischt, anschließend in einem Walzenstuhl bei einem Walzenabstand von 0,25 mm verdichtet und dann granuliert.

Die Bestandteile der Mischung 2 werden ebenfalls 5 Min. intensiv gemischt, darauf mit der granulierten Mischung 1 vereinigt und die vereinigte Menge ca. 1 Min. lang in dem gleichen schnellaufenden Mischwerk fertig gemischt.

5

Beispiel 2

Mischung 1:

Mischung 2:

30 g Manganoxiddkatalysator
15 g Aktivkohle
5 g PTFE

20 g Aktivkohle
10 g Ruß
20 g PTFE

10

Herstellung und Vereinigung der Mischungen 1 und 2 erfolgt in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 beschrieben.

15

Es kann von Vorteil sein, die Mischungen 2 mit jeweils nur etwa der Hälfte der hier vorgesehenen PTFE-Mengen, d. h. in Beispiel 1 mit 11,5 g PTFE, in Beispiel 2 mit 10 g PTFE, herzustellen und die vorenthaltenen Mengen zusammen mit der granulierten Mischung 1 während der kurzen Fertigmischung zu verarbeiten.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65